

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109614

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/92
H01M 4/88
H01M 4/90
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-297225

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : IIJIMA TAKASHI
TADOKORO KENICHIRO

(54) CATALYST FOR HIGH MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL OXYGEN POLE AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for an inexpensive high molecular solid electrolyte fuel cell oxygen pole and a method of manufacturing the same, capable of exercising the catalyst characteristic similar to a conventional catalyst using a large amount of platinum.

SOLUTION: In this catalyst for high molecular solid electrolyte-type fuel cell oxygen pole and the method of manufacturing the same, the catalyst is composed of carbon material holding a large ring compound complex of transition metal and noble metal, and a BET specific surface area of the carbon material is 500 m²/g or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.09.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109614

(P2003-109614A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M	4/92	H 0 1 M 4/92	5 H 0 1 8
	4/88	4/88	K 5 H 0 2 6
	4/90	4/90	X
	8/10	8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願2001-297225 (P2001-297225)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成13年 9 月 27 日 (2001.9.27)	(72) 発明者	飯島 孝 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(72) 発明者	田所 健一郎 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式 会社技術開発本部内
		(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄 (外 4 名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、白金を多量に使用する従来の触媒と同等の触媒特性を発揮する安価な高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法の提供を目的とする。

【解決手段】 遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を担持した炭素材料からなる触媒であって、前記炭素材料のBET比表面積が500 m²/g以上であることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を担持した炭素材料からなる触媒であって、前記炭素材料のBET比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項2】 前記炭素材料が、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}} \geq 100\text{ m}^2/\text{g}$ を満たすことを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項3】 前記大環状化合物の環状構造が N_4 -キレート構造である請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項4】 前記遷移金属が、Co及び/又はFeであることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項5】 前記触媒に含まれる貴金属が5質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項6】 前記触媒に含まれる遷移金属が2質量%以下であることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

【請求項7】 BET比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粉末の表面に遷移金属含有大環状化合物と貴金属とを担持させた後に、 $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒に関し、特に、高性能且つ安価な高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子固体電解質型燃料電池は、高い電流密度が取り出せ、低温作動が可能で、且つコンパクトな電池を設計可能なことから、電気自動車用電源、携帯電子機器用電源などの移動型電源、或いは、家庭用電源など定置分散型電源としての応用が期待され、実用化に向けた検討が精力的に進められている。

【0003】高分子固体電解質型燃料電池を実用にするためには、反応を促進させるための触媒が必須であり、触媒として、水素極、酸素極ともに、白金、或いは白金合金が主に検討されている（例えば、平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究成果報告書「固体高分子型燃料電池低コスト電極の開発」）。しかしながら、特に酸素極での過電圧が大きく、単セルの理論出力電圧 1.23 V に対して、 $1\text{ A}/\text{cm}^2$ 程度の実用域の電流を取り出そうとすると通常の触媒担持量

（酸素極側で $0.1 \sim 0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ ）で酸素極の過電圧は 0.3 V 以上に達してしまう（例えば、平成10年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究成

果報告書「高耐久性電池実用化のためのイオン交換膜に関する研究」）。過電圧を低減する対策として、触媒に用いる白金或いは白金合金の担持量を多くすることが考えられるが、触媒量の増加による過電圧の低減効果は小さく、他方、触媒増に伴うコストアップという課題がより一層大きくなり、コストと触媒パフォーマンスの両立が依然大きな課題となっている。

【0004】上述のようにコスト、並びに過電圧を低減するような白金を代替する新規触媒が切望され、精力的な研究が展開されている。その中でも、酸素還元能を有する触媒として、古くからポルフィリン（PP）、フタロシアニン（Pc）、テトラアザアヌレン（TAA）等の金属を含有する大環状化合物の錯体が検討されている（H. Jahnke, M. Schonhorn, G. Zimmermann, Topics in Current Chemistry, Vol. 61, p 133~181 (1976)）。これらの金属の大環状化合物錯体は、生体内の酸素のメディエーターとして知られており、即ち、酸素分子に対する吸着能を活かして電気化学的な酸素分子の還元反応に適用するというのが基本的発想である（湯浅真、日本油化学会誌、Vol. 49, p 315~323, (2000)）。研究当初は、リン酸型燃料電池の酸素極用触媒としての実用を目指した検討がなされていたが、リン酸による触媒の劣化、触媒活性が白金に比較して低い等の課題が残し、リン酸型燃料電池への適用は未達であった。他方、高分子固体電解質型燃料電池の場合には、酸性環境下での触媒の劣化は回避可能と考えられるため、近年、新たな精力的研究が進展している状況である。

【0005】これら大環状化合物の金属錯体を触媒として実用の電極に適用するには、触媒の電子伝導体への固定化が必須である。そのために使用されるのが、炭素担体である。具体的には、電子伝導性が高く、且つ表面積の大きなカーボンブラックが用いられる。この炭素担体と金属の大環状化合物錯体との組み合わせにより、電極触媒としての連続使用が可能となる。

【0006】これら炭素担体上に担持された大環状化合物の金属錯体の酸素還元触媒としての課題は、過電圧が白金触媒よりも大きいこと、還元生成物が水（4電子反応生成物と呼ぶ）だけでなく、過酸化水素（2電子反応生成物と呼ぶ）の混合物であるという2点である。過電圧に対する対策として、非酸化性雰囲気中での熱処理が提案されている（J. A. R. van Veen et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, Vol. 77, p 2827 (1981)）。しかしながら、熱処理後の改善された過電圧は、白金に比較して 0.1 V 以上であり、実用には依然として課題が残る。

【0007】また、4電子反応生成物の収率の向上として、複核錯体（特開平11-253811号公報、F.

C. Anson et al., Journal of American Chemical Society, Vol. 113, p9564 (1991)), ポルフィリン錯体の2量化(J. P. Collman et al., Journal of American Chemical Society, Vol. 102, p6027 (1980))等が提案されている。しかしながら、合成における収率等工業的適用が困難なこと、コスト高であること、白金或いは白金合金に比較して過電圧が大きい等の課題が残る。

【0008】他方、白金の微粒子化、或いは、白金触媒の利用率の向上による白金の使用量を低減、即ち、コスト削減を狙った触媒の開発が検討されている(例えば、平成12年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究成果報告書「固体高分子型燃料電池低コスト電極の開発」)。しかしながら、白金の使用量低減に伴う出力特性の低下も伴い、実用的には課題が残る。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、白金を多量に使用する従来の触媒と同等の触媒特性を発揮する安価な高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒及びその製造方法の提供を目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討の結果、以下の手段により課題を解決することに成功し、本発明に至ったものである。即ち、

(1) 遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を担持した炭素材料からなる触媒であって、前記炭素材料のBET比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(2) 前記炭素材料が、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}} \geq 100\text{ m}^2/\text{g}$ を満たすことを特徴とする(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(3) 前記大環状化合物の環状構造が N_4 -キレート構造である(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(4) 前記遷移金属が Co 及び/又は Fe であることを特徴とする請求項(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(5) 前記触媒に含まれる貴金属が5質量%以下であることを特徴とする(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(6) 前記触媒に含まれる遷移金属が2質量%以下であることを特徴とする(1)記載の高分子固体電解質型燃料電池酸素極用触媒。

(7) BET比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の炭素粉末の表面に遷移金属含有大環状化合物と貴金属とを担持させた後に、 $700^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池酸素極用

触媒の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明の内容を具体的に説明する。

【0012】本発明において本質的に重要なことは、

(i)遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属とを共存させて触媒作用を発現させること、(ii)前述の触媒を担持させる担体には比表面積の大きい炭素材料を用いること、の2点である。

【0013】ここで、大環状化合物とは、9原子以上により構成され、且つ、3以上の配位結合(ligating)原子を有する環状化合物であり(Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, G. A. Melson, Plenum press, New York & London, (1979))、その具体的構造は、フタロシアニン類、ポルフィリン類、アザポルフィリン類、テトラアザアンヌレン類、シッフ(Schiff)塩基のような N_4 -キレート構造、 N_4 (-エチレンビス(サリシリデンイミナト)等の N_2O_2 -キレート構造、オルソアミノフェノールより誘導される化合物等の N_2S_2 -キレート構造、サリシルアルデヒドより誘導される化合物等の O_4 -キレート構造、等の大環状化合物を指すものである。これらの大環状化合物は、何れも本発明に適用可能であるが、好ましくは、金属に対して4配位以上の錯形成能を有する化合物が好ましい。配位数が多いほど、錯体としての化学的安定性が高まり、即ち触媒寿命が向上するためである。

【0014】大環状化合物の中心に位置する金属が遷移金属であることの必要性は、その電子構造にある。即ち、酸素分子の結合性軌道から吸着サイトの金属原子の空のs軌道への電荷移動(donation)と、遷移金属原子のd軌道から酸素分子の反結合性軌道への電荷移動(backdonation)により、酸素分子と遷移金属原子を中心にした大環状化合物錯体との吸着状態が安定化され(小林久芳、山口克、表面、Vol. 23, p311(1985))、その結果、高い酸素還元活性を示す。つまり、d電子軌道に空の軌道がある遷移金属が、基本的に酸素還元活性の必要条件を満たすものである。

【0015】本発明における遷移金属の大環状化合物と貴金属との共存という複合触媒は、後述の実施例にその具体例を示すように、各々単独の触媒活性よりも、共存した状態の方が触媒活性が高いという実験事実に基づくものである。その理論的な解釈は未確定であるが、例えば、貴金属上での4電子還元反応と共に、遷移金属の大環状化合物錯体上での2電子反応に引き続き、貴金属上で更に2電子還元反応を生じる等の、2つの還元反応パスにより酸素還元反応が行われるために、各々単独の場合よりも、共存した場合の方が触媒活性が促進されると

推察される。

【0016】更に、この二つの触媒の共存による触媒活性の向上には、触媒の担体である炭素材料の表面積が大きいことが必須の条件である。触媒担体の効果は、単なる反応の場を広くするという物理的効果だけでなく、遷移金属錯体の大環状化合物に対する化学的な相互作用を通じた触媒作用の活性化が推察される。遷移金属の大環状化合物錯体の触媒反応プロセスにおいて、遷移金属に吸着した酸素分子の還元反応は、同時に遷移金属の価数変化を伴うが、その価数変化を容易にする（促進する）のが、大環状化合物の π 電子である。即ち、酸素還元時に遷移金属の価数は増加するが、触媒能を回復するには、増加した価数が元に戻る（金属を取り囲む大環状化合物から電子を金属に供給する）過程がなければ、連続した触媒作用を発揮することは出来ない。そして、その際の電子移動を担うのが、遷移金属原子に対してキレート結合している大環状化合物の π 電子系である。そして、大環状化合物の π 電子の移動を更に容易にするのが、巨大な π 電子系を形成する炭素材料の担体である。

【0017】表面積の大きい炭素材料は一般に活性が高い。その活性は、炭素材料表面に形成される凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥やエッジ部分等に起因するものである。本発明では、表面積の大きな（活性の高い）炭素材料を大環状化合物の担体に用いることで、炭素材料の π 電子系と大環状化合物の π 電子系との相互作用の増幅を図ったものである。

【0018】この触媒活性に対応する表面積の大きさの指標には、鋭意検討した結果、窒素ガスの吸着等温線のBET式評価により求められる比表面積（BET比表面積）が適当であることが分かった。その具体的数値範囲は、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、触媒活性を増幅させると推察される炭素表面の凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥、エッジ部分の量が不十分であり、触媒活性の向上は発現しない。他方、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上にまで表面積を大きくすると、炭素内部に深く入り込んだ微細孔が形成され、その微細孔の内部表面が反応場全体に占める比率が高くなるため、酸素の拡散等の物質移動が律速となり、触媒活性は劣化してしまう恐れがあり、本発明には好ましくないことがある。

【0019】この微細孔による表面積の比率を具体的に表したのが、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}} \geq 100\text{ m}^2/\text{g}$ である。ここに、 S_{BET} はBET比表面積を表し、 S_{CTAB} はCTAB（セチルトリメチルアンモニウムブロマイド）の吸着量により定義される表面積で、CTABが入り込めない微細孔を除いた表面積に相当し、その測定法はASTM（米国材料試験協会）のD3765法に従う。前述のように炭素表面の凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥やエッジ部分の量が触媒活性の支配要因と考えられ、従って最適な微細孔の量の存在が推察される。それを定量的に

表現したのが、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}} \geq 100\text{ m}^2/\text{g}$ である。 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$ が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、微細孔の量が少なく、触媒活性の増幅効果が小さい。他方、 $S_{\text{BET}} - S_{\text{CTAB}}$ が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ を越える場合には、全表面積に占める微細孔内部面積の比率が高すぎるために、前述の酸素分子の物質移動が律速となり、触媒活性は劣化する恐れがあるので、本発明には好ましくないことがある。

【0020】本発明に好適に用いられる炭素材料は、上記の表面構造を満たすものであれば、特に限定されるものではない。例示するならば、いわゆる導電性グレードのカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等を挙げることができる。

【0021】本発明に好適に使用される大環状化合物は、 N_4 -キレート構造が好ましい。遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属との共存による触媒活性の向上幅は、適用される遷移金属の大環状化合物錯体の単独の触媒活性の高さに依存し、即ち、大環状化合物錯体の触媒活性が高いほど、貴金属との共存による触媒活性の増幅効果大きい。そして、 N_4 -キレート構造が他のキレート構造に比較して触媒活性が高く、本発明に好適に使用することかできることが判った。 N_4 -キレート構造の中でも、特にテトラフェニルボルフィリン、テトラメトキシフェニルボルフィリン等のボルフィリンの誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザアンヌレン類が、触媒活性の高さから好ましい。

【0022】また、遷移金属元素の種類によっても触媒活性は変化する。本発明者が鋭意検討した結果、大環状化合物の種類に依存せず高い活性を示すのが、Co及び/又はFeであり、本発明に好適に使用することができる。

【0023】本発明に用いる貴金属は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び、これらを主成分とする合金を指す。触媒活性の高さから、本発明では、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び、これらを主成分とする合金の適用が好ましい。白金及び白金を主成分とした合金の適用が、更に好ましい。他の貴金属は、白金に比較して触媒活性が低く、遷移金属の大環状化合物錯体との共存による触媒活性向上は認められるが、その改善幅は小さい。

【0024】本発明の貴金属の担持量は、5質量%以下が好ましい。5質量%を越えて担持すると、貴金属単独の触媒作用が相対的に強くなり、遷移金属の大環状化合物錯体との共存による触媒活性の増加幅が小さくなってしまふ。更に、触媒のコストという観点も考慮すると、貴金属の担持量は4質量%以下がより一層好ましい。また、触媒としての機能を発現するため、貴金属の担持量は、0.1質量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.5質量%以上である。

【0025】遷移金属の大環状化合物錯体の担持量は遷移金属の担持量として2質量%以下が好ましく、更に好ましくは1質量%以下である。2質量%を超えて担持すると、遷移金属の大環状化合物錯体の触媒作用が相対的に強くなり、貴金属との共存による触媒活性の増加幅が小さくなってしまふ。また、触媒としての機能を発現するため、遷移金属の担持量は、0.01質量%以上が好ましく、さらに好ましくは0.05質量%以上である。

【0026】本発明において規定する触媒の触媒活性の本質は、炭素材料の表面と遷移金属の大環状化合物錯体との π 電子を通じた相互作用と推察される。そこで、この π 電子相互作用をより強くすることを狙って、触媒の調整方法を鋭意検討した結果、炭素粉末の表面に遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属とを担持させた後に、非酸化性雰囲気中で700℃～1100℃の温度で熱処理することにより、高活性な触媒を調製し得ることを見出した。ここで、酸化性雰囲気中で処理すると、炭素担体と大環状化合物の酸化消耗が発生し、触媒活性を消失することになる。また、700℃未満の温度での熱処理では、炭素担体と大環状化合物との π 電子相互作用が充分でなく、触媒活性が発現しない。他方、1100℃を越える温度での熱処理は、大環状化合物の熱的分解を生じるために、触媒活性を消失することになる。

【0027】本発明の触媒は、高分子固体電解質型燃料電池の電極触媒層を形成する通常の方法、例示するならば、触媒と高分子固体電解質溶液とのスラリーを調製し、それをカーボンペーパーに塗布する方法等に適用することが可能であり、特に、触媒層の形成方法に制限はない。

【0028】

【実施例】以下に、本発明にて規定する触媒に関して、具体的に説明する。

【0029】(炭素材料担体)触媒用の炭素材料担体には、市販のカーボンブラックを用いた。造粒されている場合には、予め乳鉢にて粉碎したものを以下の触媒調製に供した。実施例、比較例に用いたカーボンブラックは、ケッチェンブラックEC(ライオン(株)社製、ECと略す)、ケッチェンブラックEC600JD(ライオン(株)社製、EC600JDと略す)、プリンテックスXE2(デグサジャパン(株)社製、XE2と略す)、カラブラックFW200(デグサジャパン(株)社製、FW200と略す)、バルカンXC72R(キャボット(株)、XC72Rと略す)、並びに、米国ElectroChem社製のEC20PTC(XC72に白金20質量%担持したもの)である。これらのカーボンブラックのBET比表面積、 $S_{BET}-S_{CTAB}$ を表1にまとめて示す。

【0030】(触媒調製法)所定の質量%になるように、塩化白金酸6水和物(和光純薬(株)製)を計量し、水で適当量に希釈した水溶液に、担体として用いる

カーボンブラックを加えて、十分攪拌した後、超音波発生器にて分散を進行させた。分散液をエバポレーターで乾燥固化させた前駆体を、水素/アルゴン混合ガスを流通させた電気炉(水素ガスの比率:10～50体積%)で300℃に加熱し、塩化白金酸の還元処理を行った。

【0031】所定の質量%になるように、遷移金属の大環状化合物錯体(市販の試薬)を計量し、N,N'-ジメチルホルムアミド(試薬特級グレード)、又は、ピリジン(試薬特級グレード)を適当量加えた溶液に、上述の白金を担持したカーボンブラック(P1-C)を加えて十分に攪拌し、さらに超音波発生器を用いて分散を進行させた。分散液を70℃のオイルバスにて保温しながら、8時間以上還流(アルゴンにフロー下)した後、分散液の5倍量以上の蒸留水に攪拌しながら注ぎ込み、大環状化合物のP1-C上への定着を行った。その後、減圧濾過により触媒を分離採取し、再度、60℃程度の温度の蒸留水で洗浄し、減圧濾過により触媒を採取し、100℃で真空乾燥した。

【0032】なお、実施例、比較例に用いた大環状化合物は、フタロシアン(Pcと略す)、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィリン(TPPと略す)、5,10,15,20-テトラキス(4-メトキシフェニル)-21H,23H-ポルフィリン(TMPPと略す)である。さらに、アルゴンガス雰囲気中、所定の温度で1時間処理して、評価用の触媒とした。

【0033】なお、遷移金属の大環状化合物錯体のみを担持した触媒の調製は、前述の白金担持プロセスを除いて、遷移金属の大環状化合物錯体の担持プロセスのみに従い、他方、白金のみを担持した触媒の調製は、遷移金属の大環状化合物錯体の担持プロセスを除いて、白金担持プロセスのみに従って触媒を調製した。

【0034】(触媒活性の評価法)

評価用サンプルの調製

触媒を予め乳鉢で粉碎した触媒粉末15mgと高分子固体電解質溶液(米国ElectroChem社のEC-NS-05;ナフィオン5質量%溶液)300mgとエタノール300mgとをサンプル瓶に入れ、攪拌子を用い15分間スターラーで攪拌し、十分に混練されたスラリーを調製した。

【0035】試験極の調製

回転リングディスク電極のディスク電極上に、上記のスラリーを塗布・乾燥して試験極とした。ディスク電極は、グラシーカーボンで製造された直径6mmの円柱で、その底面にサンプルを塗布する。塗布量は0.03mgとなるように調整した。また、リング電極は、内径7.3mm、外径9.3mmの白金製の円筒であり、回転リングディスク電極は、ディスク電極とリング電極とが同心に位置し、ディスク電極とリング電極の間、並びにリング電極の外側をテフロン(登録商標)樹脂で絶縁

した構造になっている。

〔0036〕評価方法

(有)日厚計測の回転リングディスク評価装置(RRD E-1)を用いて、触媒の電気化学的な活性評価を行った。電気化学的な評価には、ソーラートロン社S11287を2台用いて、リング電極とディスク電極を独立に制御して、バイポーラー測定を行った。電解液には0.1Nの硫酸水溶液を用い、基準極にSCE電極、対極にPt板を用いるセル構成とした。評価条件は以下の通りである。酸素ガスをバブリングさせ、酸素が飽和した電解液状態で、2500rpmで回転した電極のディスク電極の電位を1.0V(SCE基準)から-0.2V(SCE基準)まで10mV/secの速度で掃引させ、その際、リング電極の電位を1.1V(SCE基準)に保持して、ディスク電極、リング電極に流れる電流の経時変化を測定し、ディスク電極の電位に対するディスク電流、リング電流のプロットを得た。

〔0037〕過電圧評価法

上記ディスク電位とディスク電流のプロットから、飽和電流値の半分の電流値のときの電位($E_{1/2}$)を読み取った。米国ElectroChem社製触媒のEC20PTC(カーボンブラック上に20質量%の白金を担持させた触媒)の $E_{1/2}^0$ を基準として、実施例、比較例の各触媒の

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^0 - E_{1/2}$$

を評価した。すなわち、 $\Delta E_{1/2}$ が大きいほど過電圧が大きく、触媒活性が低い。 $\Delta E_{1/2} = 0$ (mV)でEC20PTCと同等の過電圧で、マイナスならばEC20PTCよりも過電圧が小さく、触媒活性が高いことに対応する。

〔0038〕4電子反応率の評価法

リング電流とディスク電流のディスク電位に対するプロットから、下式に基づいて、4電子反応率 η を計算し

た。

$$〔0039〕\eta(\%) = [I_d - (I_r/n)] / [I_d + (I_r/n)]$$

ここで、 I_d はディスク電流、 I_r はリング電流を表し、 n はリング電極によるディスク反応生成物の捕捉率を表す。

〔0040〕捕捉率の実験的な測定法は、藤嶋昭、等、電気化学測定法(下)、技報堂出版(1991)に従って評価した結果、実施例に用いた電極においては $n = 0.36$ であった。

〔0041〕また、ディスク電位に応じて η は変化する(電位が卑なほど η は小さくなる)が、触媒による η の差が明確になるように、本評価においてはディスク電位が0V(SCE基準)のときの η を採用した。

〔0042〕表1に、(a)担体物性として、BET表面積、CTAB表面積、(b)触媒組成として、大環状化合物種、遷移金属種とその担持量、白金担持量、

(c)触媒調製条件として、触媒担持後の熱処理温度、

(d)触媒活性の指標として、EC20PTCに対する過電圧差 $\Delta E_{1/2}$ と4電子反応率 η 、をまとめて示した。

〔0043〕これらの実施例、比較例の結果から、本発明にて規定している担体の表面構造(BET比表面積と $S_{BET} - S_{CTAB}$)の触媒活性への効果は、明確である。また、遷移金属の大環状化合物錯体の担持量、貴金属(白金)の担持量に関しても、本発明の規定が効果的であることが認められる。更に、触媒の調整法として、触媒担持後の熱処理温度の効果が明確に認められ、本発明において規定する温度範囲での熱処理により、明確な触媒活性の向上が認められる。

〔0044〕

〔表1〕

表1

No.	担体	BET 表面積 (m ² /g)	SBET-CTAB (m ² /g)	大環状化 合物	遷移金属 種	担持量 (遷移 金属質量%)	白金担持量 (質量%)	触媒処理温度 (°C)	ΔE (mV)	η (%)
実施例1	EC	796	387	Pc	Hn	1.00%	3%	900°C	85	93
実施例2	EC	796	387	Pc	Fe	1.00%	3%	900°C	53	96
実施例3	EC	796	387	Pc	Co	1.00%	3%	900°C	56	96
実施例4	EC	796	387	Pc	Ni	1.00%	3%	900°C	76	94
実施例5	EC	796	387	Pc	Cu	1.00%	3%	900°C	86	95
比較例1	XC72R	227	86			担持なし	20%	なし	0 (基準)	98
比較例2	EC	796	387	Pc	Fe	1.00%	なし	300°C	223	05
比較例3	EC	796	387	Pc	Fe	1.00%	なし	500°C	188	82
比較例4	EC	796	387	Pc	Fe	1.00%	なし	700°C	159	76
比較例5	EC	796	387	Pc	Fe	1.00%	なし	800°C	193	62
比較例6	EC	796	387			担持なし	3%	なし	231	87
比較例7	EC	796	387			担持なし	5%	なし	195	98
実施例6	XB2	950	302	TPP	Hn	0.60%	3%	850°C	78	96
実施例7	XB2	950	302	TPP	Fe	0.60%	3%	850°C	48	97
実施例8	XB2	950	302	TPP	Co	0.60%	3%	850°C	26	98
実施例9	XB2	950	302	TPP	Ni	0.60%	3%	850°C	72	93
実施例10	XB2	950	302	TPP	Cu	0.60%	3%	850°C	69	94
比較例8	XB2	950	302	TPP	Hn	1.00%	なし	500°C	196	37
比較例9	XB2	950	302	TPP	Fe	1.00%	なし	500°C	188	61
比較例10	XB2	950	302	TPP	Co	1.00%	なし	500°C	159	74
比較例11	XB2	950	302	TPP	Ni	1.00%	なし	500°C	236	56
比較例12	XB2	950	302	TPP	Cu	1.00%	なし	500°C	298	43
比較例13	XB2	950	302			担持なし	3%	なし	205	86
比較例14	XB2	950	302			担持なし	5%	なし	183	97
実施例11	EC600JD	1370	436	TNPP	Co	0.60%	2%	700°C	60	92
実施例12	EC600JD	1370	436	TNPP	Co	0.60%	2%	800°C	22	98
実施例13	EC600JD	1370	436	TNPP	Co	0.60%	2%	950°C	23	98
実施例14	EC600JD	1370	436	TNPP	Co	0.60%	2%	1100°C	35	98
比較例15	EC600JD	1370	436	TNPP	Co	0.60%	なし	500°C	127	87
比較例16	EC600JD	1370	436			担持なし	2%	なし	329	97
比較例17	XC72R	227	86	TPP	Co	0.60%	3%	900°C	166	53
比較例18	XC72R	227	86	TPP	Co	0.60%	なし	500°C	315	40
比較例19	XC72R	227	86			担持なし	3%	なし	233	97
比較例20	FW200	460	113	TPP	Co	0.60%	3%	800°C	145	61
比較例21	FW200	460	113	TPP	Co	0.60%	なし	500°C	264	55
比較例22	FW200	460	113			担持なし	3%	なし	302	97

【0045】

【発明の効果】以上のように、本発明にて規定するところの遷移金属の大環状化合物錯体と貴金属を、500 m²/g以上の比表面積を有する炭素材料に複担持した触媒は、その貴金属担持量が、現状標準的に用いられて*

* いる白金20質量%担持の触媒に対比して、約1/7であるにもかかわらず、過電圧、4電子反応率において、ほぼ同等の触媒活性を発現しており、触媒のコスト低減と触媒活性の両立をもたらしているものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB01 BB05 BB08
BB12 BB17 DD06 EE03 EE05
EE08 EE11 EE16 EE17 HH02
HH05 HH08
5H026 AA06 BB01 EE05 EE11 EE17
HH02 HH05 HH08